

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-43911

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
 B 01 D 39/16  
 C 08 J 9/28  
 // B 01 D 69/02

識別記号  
 1 0 1 C

庁内整理番号  
 6703-4D  
 8517-4F  
 7824-4D

⑬ 公開 平成2年(1990)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ガスフィルター

⑯ 特 願 昭63-192975

⑰ 出 願 昭63(1988)8月2日

⑱ 発 明 者 青 木 邦 廣 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 高 橋 洋 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 竹 端 幸 治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガスフィルター

## 2. 特許請求の範囲

少なくとも一方の端面において膜面に対して実質的に垂直に開孔した孔が、平均孔径を0.5～10μm、長径/短径の比を1.0～2.0、孔径変動係数を0～50%として開孔率35～75%の割合で存在し、多孔質膜全体の空孔率が50～90%であるフィルム成形可能な直合体の多孔質膜からなるガスフィルター。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は空気浄化、集塵、除塵等を目的として気体中に混入している微粒子の除去に使用されるガスフィルターまたはそのプレフィルターに関する。

## 〔従来の技術〕

従来ガスフィルターまたはそのプレフィルターとしては無機系、有機系の不織布、ワインデ

イングタイプのフィルター、あるいはメンブレンフィルター等が知られている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前記不織布、ワインディングフィルター等は孔径が大きく、内部で捕集する機構のため、除去性能の信頼性が低い点、又、前記メンブレンフィルターは除去性能の信頼性は若干向上したものの非対称構造、均質構造いずれの構造を有するものも圧力損失が大きい点が問題である。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明の要旨は、少なくとも一方の端面において膜面に対して実質的に垂直に開孔した孔が、平均孔径を0.5～10μm、長径/短径の比を1.0～2.0、孔径変動係数を0～50%として開孔率35～75%の割合で存在し、多孔質膜全体の空孔率が50～90%であるフィルム成形可能な直合体の多孔質膜からなるガスフィルターにある。

本発明のガスフィルターに用いられる多孔質

膜は、少なくとも一方の表面において膜面に対して実質的に垂直に開孔した孔を有するが、膜面に対して実質的に垂直に開孔した孔（以下「ストレート孔」という）とは膜面と垂直な任意の切断面において曲路比が1.0～1.2で変化比が0.6～1.7である孔をいう。

ここで、曲路比とは、前記切断面に現われたひとつの孔についてその孔の中心部を通る曲線又は直線を $L$ とし、ストレート孔からなる多孔質層（以下「ストレート孔層」という）の厚みを $t$ 、としたときの $L/t$ の比をいう。

また、変化比とは、前記切断面に現われたひとつのストレート孔について表面における孔の幅を $a$ 、とし、ストレート孔層の内部における任意の位置の孔の幅を $d$ としたときの $d/a$ の比をいう。

変化比が前記範囲より小さいと分面精度が低下するので好ましくなく、前記範囲より大きいと隣接する孔間の距離が極端に小さくなり開孔率を上げることが難しいので好ましくない。

の表面孔の孔径の相加平均値という。通常 $M$ の値は100が採用される。また、孔径変動係数とは表面孔の孔径について以下の式で示される値をいう。

$$(\text{標準偏差} / \text{平均孔径}) \times 100 (\%)$$

長径／短径の比が2.0より大きいと、透過物質が球状でない場合や透過時に透過物質が形状変化する場合に分面特性が低下するので好ましくなく、また、孔径変動係数が50%より大きいと分面特性が低下するので好ましくない。平均孔径が $0.5 \mu\text{m}$ より小さいものは十分な透過率が得られないので好ましくなく、 $10 \mu\text{m}$ より大きいものは実用的でない。孔径変動係数は0～40%であることがより好ましい。

前記ストレート孔については、ストレート孔層の厚み $t$ 、と表面孔の平均孔径 $D$ の比は特に限定されないが、 $t/D$ の値は0.1程度以上であればよく、0.5程度以上であることが好ましく、1.0程度以上であることがより好ましく、3程度以上であることが特に好ましい。

曲路比が前記範囲より大きいと透過抵抗が増加して透過率が低下するので好ましくない。

尚、細孔の曲路比、又は変化比が前記範囲からはずれる部分は当然ストレート孔ではなく、たとえばストレート孔層とボイド層からなる非対称膜は、ボイド層における孔の径が両層の界面から徐々に、又は急激に増大する構造を有している。

変化比は0.7～1.5であることがより好ましく、0.8～1.2であることが特に好ましい。又、曲路比は1.0～1.1であることがより好ましく、1.0～1.05であることが特に好ましい。

この多孔質膜において、ストレート孔層の表面に存在する孔（以下「表面孔」という）は、形状が円形又は楕円形であつて長径／短径の比は1.0～2.0であり、その孔径変動係数は0～50%である。またその平均孔径は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。ここに、各々の表面孔についての長径と短径の相加平均値をその表面孔の孔径といい、表面孔の平均孔径とは $M$ 個

長径／短径の比及び平均孔径は定査型電子顕微鏡によつて測定することができる。

ここで開孔率とは前記表面孔全面積の膜外部表面積に占める割合をいい、該開孔率は55～75%である。開孔率が35%未満であると固体の透過率が低くなるので好ましくなく、また75%を超えると多孔質膜の強度が低下し損傷されやすいので好ましくない。

本発明のガスフィルターに用いられる多孔質膜としては、前記ストレート孔層のみからなる均質膜、一面がストレート孔層で他面がストレート孔より大きな孔径を有するボイド層で構成されてなる非対称膜、両面がストレート孔層で内部がボイド層で構成されてなる不均質膜の構造を有するものを挙げることができる。

ストレート孔層の厚みは特に限定されないがおよそ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、均質膜の場合は、ストレート孔の孔径や膜の用途に応じて $5 \mu\text{m} \sim$ 数 $\mu\text{m}$ の値をとりうる。

非対称膜及び不均質膜においては、ストレート

ト孔層の厚みは同様に $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 程度の値を、全体の膜厚は $5\mu\text{m} \sim 数\mu\text{m}$ 程度の値をとりうる。

以上述べたように本発明の多孔質膜からなるガスフィルターは種々の細孔構造をとりうるが、流体透過率を大きくすることが容易で取扱性に優れている点から、一面がストレート孔層で、他面がストレート孔層の孔より大きな孔径を有するポイド層で構成されてなる非対称膜であることが特に好ましい。

多孔質膜全体の空孔率(vol %)は50~90%である。空孔率が前記範囲より小さいと流体の透過率が低下するので好ましくなく、前記範囲より大きいと多孔質膜の機械的特性が低下するので好ましくない。

尚、空孔率は水銀ボロシメーターによつて求めることができる。

本発明におけるフィルム成形可能な重合体とは、有機溶剤に可溶で水に不溶な重合体であつてその溶液が流延可能なものをいう。その例と

してポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン系共重合体、トリフルオロエチレン等のフッ素系重合体、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタルメタクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、酢酸セルロース、硝酸セルロース等のセルロースエステル類、ポリエチレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリブタジエン等のポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリステレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ-4-ビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、シリコン系ポリマー、ポリフエニレンオキサライド等の重合体、あるいはこれらの共重合体を挙げることができ、耐熱性、耐薬品性等を考慮してそれぞれの目的にかなつた重合体を選定して使用することができる。

又本発明においては重合体(共重合体も含む)

は単独系のみならず互に相溶性のある2種以上の重合体のブレンド物を用いることができる。このようなブレンド物は、ある溶剤に対して通常重合体成分の溶解度が異なるのでその性質を利用して多孔質膜の構造を微妙にコントロールすることができるという利点を有している。このようなブレンド物としてはたとえばフッ化ビニリデン・テトラフルオロエチレン共重合体とポリアルキル(メタ)アクリレートとのポリマーアロイをはじめとしてポリ塩化ビニルとポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリステレンとポリブタジエン、ステレン・アクリロニトリル共重合体とポリフエニレンオキサライド等のブレンド物を挙げることができる。

本発明のガスフィルターの製造方法として種々の方法を採用しうるが、特に好ましい方法として特願昭62-130379に開示されている方法を採用することができる。

ガスフィルターのモジュール構造としては、種々の形態を採用しうるが、例えばブリッジ状

に折曲げてハウジング内に固定したもの、あるいはディスク状に切り取つてメンブランホルダーに組み込んだもの等が挙げられる。

本発明のガスフィルターは使用に際し孔径が同一なものあるいは異なるものを複数枚積層して用いてもよく、また他のガスフィルターと積層構造にして用いてもよい。

流体の流れの方向は特に限定されるものではないが、細孔構造が非対称構造である場合はポイド層側から緻密層側へ流す方が目詰りが遅く寿命が長くなるため好ましい。

#### [実施例]

以下実施例により本発明を説明する。実施例においては走査型電子顕微鏡による1000~5000倍の拡大写真を用いて、膜厚、ストレート孔層の厚み、100個の横断面孔について各々の長さと短径、又切断面に現われた100個の孔について $L$ 、 $L_0$ 、 $d$ 、 $d_0$ を測定し、前述の式に従つて孔径変動係数、曲路比、変化比を求めた。

開孔率は面積法により、空孔率は水銀ガロシメーターにより測定した。又、空気透過率は膜間差圧を10 mm Hg.として測定した。

微粒子の除去性能はガスフィルターを直径47 mmのディスク状に切り取りホルダーに組み込み、パーティクルカウンターに接続して、室内の空気を500 ml/minで2分間吸引し、0.3 μm以上の粒子透過数を計測し、一万、その前後にガスフィルターを透過させないで計測した計測値の平均値を求め、 $\frac{n}{n_0} \times 100$  (%)で表わされる値を0.3 μm以上の粒子の捕集効率とした。又、圧力損失はその膜ガスフィルターにかかる差圧をU字管水柱差圧計で実測した。

#### 実施例1

テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデンが20/80 (mol/mol)からなる共重合体40部をメタルメタクリレート40部に溶解させ窒素雰囲気中85℃で15分間保持することによつてメタルメタクリレートを重合し重合体組成物を得た。この重合体組成物100部をメ

タルエチルケトン1900部に溶解することによつて重合体溶液を調整し、続いてフィルム作製用アプリケーションを用いてガラス板上に厚み254 μmに乾燥し、重合体溶液の薄膜状物を形成した。

次いで3 kg/cm<sup>2</sup>の飽和水蒸気を有する配管のバルブを開き、該薄膜状物の表面に飽和水蒸気に20秒間接触させて重合体を凝固させた。

尚、同様の条件で水蒸気を供給し薄膜状物から1 cm手前の位置の温度を測定したところ83℃であつた。

又、この時の水蒸気流量の実測値は267 g/minであり、ノズルから30 cmの位置の噴霧幅(直径15 cmφ)の面積177 cm<sup>2</sup>から算出される単位面積当りの水蒸気の供給量は25 g/1000 cm<sup>2</sup>であつた。

次に25℃の空気を1分間吹きつけて乾燥した後重合体をガラス板からはく離することによつて非対称構造の多孔質膜(ガスフィルター)を得た。走査型電子顕微鏡を用いて該多孔質膜

の表面及び膜面に垂直な断面を観察した。

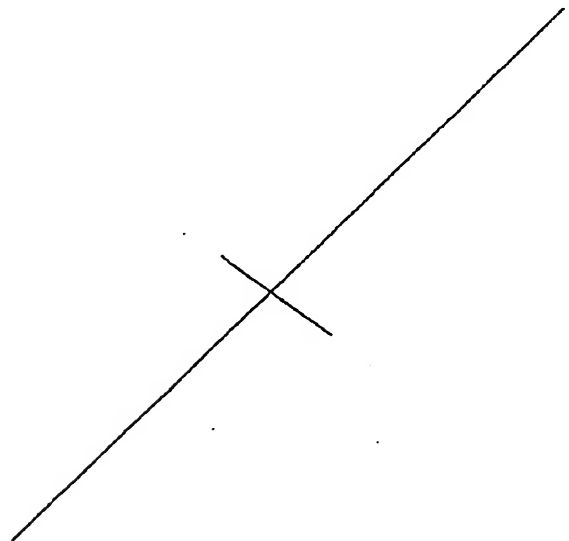
蒸気に接触された表面には孔径がそろつた長径/短径の比が2.0以下の円形又は楕円形の微細孔がみられ、該表面側の膜面に垂直な断面には孔径変化が殆んどないストレート孔が観察された。また膜の内部から他方の表面にかけてはボイド層が観察され、表面におけるボイドの孔径は10~50 μmであつた。

ストレート孔の曲路比、変化比を測定し、ストレート孔層の表面に存在する孔について長径/短径の比、平均孔径、孔径変動係数、開孔率を測定し、又多孔質膜全体の空孔率を測定した。更に0.3 μm以上の粒子の捕集効率と圧力損失を測定し、これらの結果を第1表に示した。

#### 実施例2及び3

水蒸気の供給量をそれぞれ17 g/1000 cm<sup>2</sup>(実施例2)、及び28 g/1000 cm<sup>2</sup>(実施例3)とし、その他の条件は実施例1と同様にし多孔質膜を製造し、その構造性能等を測定して第1表に示した。

いずれの場合もストレート孔層とボイド層からなる非対称膜であり、膜面におけるボイドの孔径はおよそ10~100 μmであつた。



第 1 表

実施例	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	ストレート 孔層の 厚み ( $\mu\text{m}$ )	ストレート孔層断面		ストレート孔層側面				ガイド層 の孔径 ( $\mu\text{m}$ )	空孔率 (%)	0.5 $\mu\text{m}$ 以上 の粒子捕 集効率 (%)	圧力損失 ( $\text{mm H}_2\text{O}$ )
			変化比	曲率比	長径/ 短径の比	平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	孔径変動 係数 (%)	開孔率 (%)				
実施例1	42	5	0.9~1.1	1.00~1.05	1.0~1.8	0.8	35	58	10~50	70	99.9	5.0
2	64	10	#	1.00~1.04	1.0~1.5	1.4	27	45	10~100	80	99.5	2.8
3	55	14	#	#	1.0~1.8	2.7	22	68	#	77	98.0	2.0

## 〔 発 明 の 効 果 〕

本発明のガスフィルターは圧力損失が小さい  
にも拘らず粒子除去性能が優れている。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁護士 吉 沢 敏 夫

